

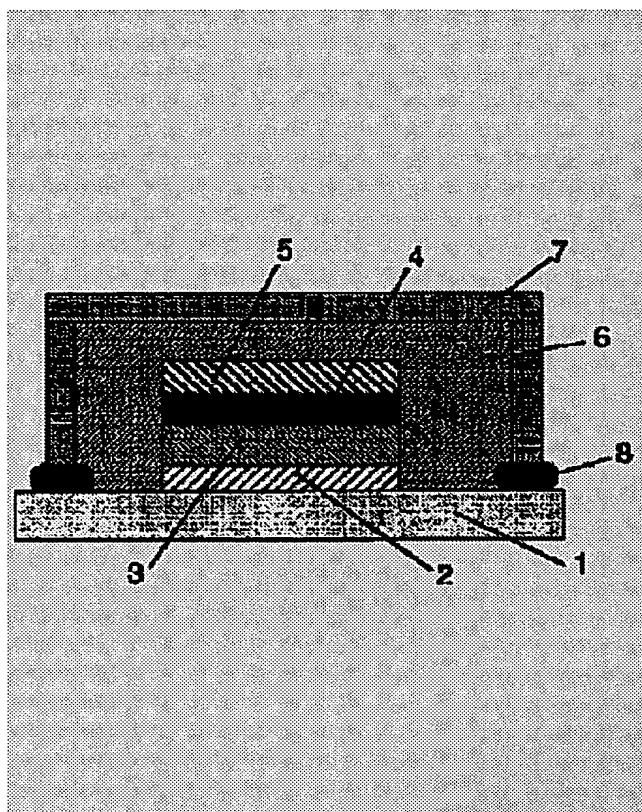
ORGANIC ELECTROLUMINESCENT ELEMENT AND ITS MANUFACTURE

Patent number: JP8236271
Publication date: 1996-09-13
Inventor: SATO YOSHIHARU
Applicant: MITSUBISHI CHEM CORP
Classification:
- international: H05B33/04; C09K11/06; H01L33/00; H05B33/20
- european:
Application number: JP19950042096 19950301
Priority number(s):

Abstract of JP8236271

PURPOSE: To provide an organic electroluminescent element in which stable luminescent characteristics is maintained for a long term and the generation of a dark spot is prevented by using as a main component a resin in which the sealing layer of the organic electroluminescent element satisfies the conditions of a specific stretch, a shore A hardness and the inversion point of glass.

CONSTITUTION: In an organic electroluminescent element, and anode 2, an organic luminescent layer 3 and a cathode 4 are laminated on a substrate 1, and a protective layer 5, a sealing layer 6 and an internal air isolating material layer are formed in that order from the inside in the outer surface of a lamination. The sealing layer contains as a main component a resin which satisfies the following conditions (a), (b) and (c): (a): a stretch prescribed in JISK6911 is not less than 100%. (b): a shore A hardness prescribed in JISK6301 is not less than 20 and the inversion point of glass shows rubber-like elasticity at the temperature of -40 deg.C or below and within the temperature range of -40 to 100 deg.C.



Data supplied from the **esp@cenet** database - Patent Abstracts of Japan

BEST AVAILABLE COPY

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-236271

(43) 公開日 平成8年(1996)9月13日

(51) IntCl. ⁸	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 5 B 33/04			H 0 5 B 33/04	
C 0 9 K 11/06		9280-4H	C 0 9 K 11/06	Z
H 0 1 L 33/00			H 0 1 L 33/00	E
H 0 5 B 33/20			H 0 5 B 33/20	

審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 11 頁)

(21) 出願番号 特願平7-42096

(22) 出願日 平成7年(1995)3月1日

(71) 出願人 000005968

三菱化学株式会社

東京都千代田区丸の内二丁目5番2号

(72) 発明者 佐藤 佳晴

神奈川県横浜市青葉区鴨志田町1000番地

三菱化学株式会社横浜総合研究所内

(74) 代理人 弁理士 長谷川 曉司

(54) 【発明の名称】 有機電界発光素子及びその製造方法

(57) 【要約】

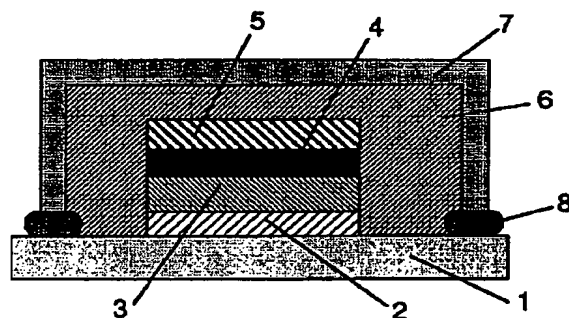
【目的】 長期間に渡って安定な発光特性を維持でき、ダークスポットの発生を抑制することができる有機電界発光素子を提供する。

【構成】 基板上に、陽極、有機発光層及び陰極が積層され、該積層物の外表面に、内側から順に保護層、封止層、外気遮断材層が形成されてなる有機電界発光素子であって、前記封止層が下記(イ)、(ロ)、(ハ)の条件を満たす樹脂を主成分とする有機電界発光素子。

(イ) J I S K 6 9 1 1 に規定される伸びが100%以上。

(ロ) J I S K 6 3 0 1 に規定されるショア-A硬度が20以上。

(ハ) ガラス転移点が-40℃以下で、-40～+100℃の温度範囲でゴム状弾性を示す。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】 基板上に、陽極、有機発光層及び陰極が積層され、該積層物の外表面に、内側から順に保護層、封止層、外気遮断材層が形成されてなる有機電界発光素子であって、前記封止層が下記（イ）、（ロ）、（ハ）の条件を満たす樹脂を主成分とすることを特徴とする有機電界発光素子。

（イ）JIS K 6911に規定される伸びが100%以上。

（ロ）JIS K 6301に規定されるショアーA硬度が20以上。

（ハ）ガラス転移点が-40℃以下で、-40～+100℃の温度範囲でゴム状弾性を示す。

【請求項 2】 （イ）、（ロ）、（ハ）の条件を満たす樹脂が変性シリコン系弾性接着剤である請求項 1 に記載の有機電界発光素子。

【請求項 3】 前記封止層にシリカゲル、ゼオライト、塩化カルシウム、活性炭、ナイロン及びポリビニルアルコールから選ばれる少なくとも一つの吸湿剤が含まれている請求項 1 又は 2 に記載の有機電界発光素子。

【請求項 4】 前記外気遮断材層が電気絶縁性ガラスまたは電気絶縁性高分子から成る請求項 1～3 のいずれか 1 つに記載の有機電界発光素子。

【請求項 5】 前記陰極の膜厚が前記有機発光層の膜厚より小さい請求項 1～4 のいずれか 1 つに記載の有機電界発光素子。

【請求項 6】 前記陽極がインジウム・スズ酸化物であり、かつ、その表面粗さが10nm以下である請求項 1～5 のいずれか 1 つに記載の有機電界発光素子。

【請求項 7】 基板上に、陽極、有機発光層及び陰極を積層し、該積層物の外表面に、保護層を設けた後、下記（イ）、（ロ）、（ハ）の条件を満たす樹脂を主成分とする封止層を形成し、前記封止層の外側に外気遮断材層をさらに設けることを特徴とする請求項 1～6 のいずれか 1 つに記載の有機電界発光素子の製造方法。

（イ）JIS K 6911に規定される伸びが100%以上。

（ロ）JIS K 6301に規定されるショアーA硬度が20以上。

（ハ）ガラス転移点が-40℃以下で、-40～+100℃の温度範囲でゴム状弾性を示す。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は有機電界発光素子及びその製造方法に関するものであり、詳しくは、有機化合物から成る発光層に電界をかけて光を放出する薄膜型デバイスの封止方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】従来、薄膜型の電界発光（EL）素子としては、無機材料のⅡ-Ⅵ族化合物半導体であるZn

S、CaS、SrS等に、発光中心であるMnや希土類元素（Eu、Ce、Tb、Sm等）をドーブしたものが一般的であるが、上記の無機材料から作製したEL素子は、

- 1）交流駆動が必要（50～1000Hz）、
 - 2）駆動電圧が高い（～200V）、
 - 3）フルカラー化が困難（特に青色が問題）、
 - 4）周辺駆動回路のコストが高い、
- という問題点を有している。

【0003】しかし、近年、上記問題点の改良のため、有機薄膜を用いたEL素子の開発が行われるようになった。特に、発光効率を高めるため、電極からのキャリア注入の効率向上を目的として電極の種類の最適化を行い、芳香族ジアミンから成る有機正孔輸送層と8-ヒドロキシキノリンのアルミニウム錯体から成る有機発光層とを設けた有機電界発光素子の開発（Appl. Phys. Lett., 51巻, 913頁, 1987年）により、従来のアントラセン等の単結晶を用いたEL素子と比較して発光効率の大幅な改善がなされ、実用特性に近づいている。

【0004】上記の様な低分子材料を用いた電界発光素子の他にも、有機発光層の材料として、ポリ（p-フェニレンビニレン）（Nature, 347巻, 539頁, 1990年他）、ポリ〔2-メトキシ-5-（2-エチルヘキシルオキシ）-1,4-フェニレンビニレン〕（Appl. Phys. Lett., 58巻, 1982頁他）、ポリ（3-アルキルチオフェン）（Jpn. J. Appl. Phys., 30巻, L1938頁他）等の高分子材料を用いた電界発光素子の開発や、ポリビニルカルバゾール等の高分子に低分子の発光材料と電子移動材料を混合した素子（応用物理, 61巻, 1044頁, 1992年）の開発も行われている。

【0005】以上に示した様な有機電界発光素子においては、通常、陽極としてはインジウム錫酸化物（ITO）のような透明電極が用いられ、陰極としては電子注入を効率よく行うために、マグネシウム合金、アルミニウム・リチウム合金、カルシウム等の仕事関数の低い金属電極が用いられている。これらの陰極材料は大気中の水分や酸素により容易に酸化し、その結果、陰極が有機層から剥離し一般にダークスポット（素子の発光面において発光しない部分をさす）と呼ばれる欠陥が発生する。この有機電界発光素子内のダークスポットの数や大きさは、長期間の素子の保存または駆動の際に増加し、そのために素子の不安定性をもたらす寿命を短いものとしている。従って、有機電界発光素子の安定性を向上させ信頼性を高めるためには、素子を大気中の水分や酸素から保護するための封止が必要不可欠である。

【0006】有機電界発光素子の封止方法として、アクリル樹脂でモールドする方法（特開平3-37991号公報）、気密ケース内にP₂O₅とともにに入れて外気から

遮断する方法（特開平 3-261091 号公報）、金属の酸化物等の保護膜を設けた後にガラス板等を用いて気密にする方法（特開平 4-212284 号公報）、プラズマ重合膜及び光硬化型樹脂層を設ける方法（特開平 5-36475 号公報）、フッ素化炭素からなる不活性液体中に保持する方法（特開平 4-363890 号公報他）、高分子保護膜を設けた後シリコンオイル中に保持する方法（特開平 5-36475 号公報）、無機酸化物等の保護膜の上にポリビニルアルコールを塗布したガラス板をエポキシ樹脂で接着する方法（特開平 5-89959 号公報）、流動パラフィンやシリコンオイル中に封じ込める方法（特開平 5-129080 号公報）、紫外線硬化型樹脂を用いる方法（特開平 5-182759 号公報他）等が開示されている。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、従来の有機電界発光素子の封止方法はいずれも満足できるものではなかった。例えば、吸湿剤とともに気密構造に素子を封じ込めただけの方法はダークスポットの抑制が不十分である。また、フッ素化炭素（例えば、商品名フロリナート）やシリコンオイル中に保持する方法は、液体を注入する工程を含むことにより封止工程が煩雑になるだけでなく、ダークスポットの増加も完全には防げず、むしろ液体が陰極と有機層の界面に侵入して陰極の剥離を促進する問題もある。紫外線硬化樹脂で接着封止する方法は、接着剤に含まれる溶剤による素子のダメージや紫外線によるダメージがあり、硬化時の応力歪によって陰極が有機層から剥離する等が起り実用的ではない。エポキシ樹脂やアクリル樹脂を用いた封止方法は、硬化による素子のダメージが大きく、封止用の接着剤としては不十分なのが現状である。

【0008】有機電界発光素子のダークスポットによる劣化が改善されず発光特性が不安定なことは、ファクシミリ、複写機、液晶ディスプレイのバックライト等の光源としては大きな問題であり、フラットパネル・ディスプレイ等の表示素子としても望ましくない特性である。

【0009】本発明者は上記実状に鑑み、長期間に渡って安定な発光特性を維持でき、ダークスポットの発生を抑制することができる有機電界発光素子を提供することを目的として鋭意検討した結果、有機電界発光素子に（イ）JIS K 6911 に規定される伸びが 100 % 以上、（ロ）JIS K 6301 に規定されるショアー A 硬度が 20 以上、かつ（ハ）ガラス転移点が -40°C 以下で、 -40°C ~ $+100^{\circ}\text{C}$ の温度範囲でゴム状弾性を示す樹脂を主成分とする封止層を設けることにより上記課題を解決することができることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0010】

【課題を解決するための手段】すなわち、本発明の要旨は、基板上に、陽極、有機発光層及び陰極が積層され、

該積層物の外表面に、内側から順に保護層、封止層、外気遮断材層が形成されてなる有機電界発光素子であって、前記封止層が（イ）JIS K 6911 に規定される伸びが 100 % 以上、（ロ）JIS K 6301 に規定されるショアー A 硬度が 20 以上、かつ（ハ）ガラス転移点が -40°C 以下で、 -40°C ~ $+100^{\circ}\text{C}$ の温度範囲でゴム状弾性を示す樹脂を主成分とすることを特徴とする有機電界発光素子及びその製造方法、に存する。

10 【0011】以下、本発明の有機電界発光素子の製造方法について、図面を参照しながら説明する。図 1 は本発明に用いられる一般的な有機電界発光素子の構造例を模式的に示す断面図であり、1 は基板、2 は陽極、3 は有機発光層、4 は陰極を各々表わす。

【0012】基板 1 は有機電界発光素子の支持体となるものであり、石英やガラスの板、金属板や金属箔、プラスチックフィルムやシートなどが用いられる。特にガラス板や、ポリエステル、ポリメタクリレート、ポリカーボネート、ポリスルホンなどの透明な合成樹脂の板が好ましい。合成樹脂基板を使用する場合にはガスバリア性に留意する必要がある。基板のガスバリア性が小さすぎると、基板を通過した外気により有機電界発光素子が劣化することがあるので好ましくない。このため、合成樹脂基板の上に緻密なシリコン酸化膜等を設けてガスバリア性を確保する方法も好ましい方法の一つである。

【0013】基板 1 上には陽極 2 が設けられるが、陽極 2 は有機発光層への正孔注入の役割を果たすものである。この陽極は、通常、アルミニウム、金、銀、ニッケル、パラジウム、白金等の金属、インジウム及び／またはスズの酸化物などの金属酸化物、ヨウ化銅などのハロゲン化金属、カーボンブラック、あるいは、ポリ（3-メチルチオフェン）、ポリピロール、ポリアニリン等の導電性高分子などにより構成される。陽極 2 の形成は通常、スパッタリング法、真空蒸着法などにより行われることが多い。また、銀などの金属微粒子、ヨウ化銅などの微粒子、カーボンブラック、導電性の金属酸化物微粒子、導電性高分子微粉末などの場合には、適当なバインダー樹脂溶液に分散し、基板 1 上に塗布することにより陽極 2 を形成することもできる。さらに、導電性高分子の場合は電解重合により直接基板 1 上に薄膜を形成したり、基板 1 上に導電性高分子を塗布して陽極 2 を形成することもできる（Appl. Phys. Lett., 60 巻, 2711 頁, 1992 年）。陽極 2 は異なる物質で積層して形成することも可能である。陽極 2 の厚みは、必要とする透明性により異なる。透明性が必要とされる場合は、可視光の透過率を、通常、60 % 以上、好ましくは 80 % 以上とすることが望ましく、この場合、厚みは、通常、5 ~ 1000 nm、好ましくは 10 ~ 500 nm 程度である。不透明でよい場合は陽極 2 は基板 1 と同一でもよい。また、さらには上記の陽極 2 の上に

異なる導電材料を積層することも可能である。

【0014】陽極2の上には有機発光層3が設けられる。有機発光層3は、電界を与えられた電極間において、陽極2から注入された正孔と陰極4から注入された電子を効率よく輸送して再結合させ、かつ、再結合により効率よく発光する材料から形成される。通常、この有機発光層3は発光効率の向上のために、図2に示すように、正孔輸送層3aと電子輸送層3bに分割して機能分離型にすることが行われる(Appl. Phys. Lett., 51巻, 913頁, 1987年)。

【0015】上記の機能分離型素子において、正孔輸送層3aの材料としては、陽極2からの正孔注入効率が高く、かつ、注入された正孔を効率よく輸送することができる材料であることが必要である。そのためには、イオン化ポテンシャルが小さく、しかも正孔移動度が大きく、さらに安定性に優れ、トラップとなる不純物が製造時或使用時に発生しにくいことが要求される。

【0016】このような正孔輸送材料としては、例えば、1, 1-ビス(4-ジ-*p*-トリルアミノフェニル)シクロヘキサン等の3級芳香族アミンユニットを連結した芳香族ジアミン化合物(特開昭59-194393号公報)、4, 4'-ビス[N-(1-ナフチル)-N-フェニルアミノ]ビフェニルで代表される2個以上の3級アミンを含み2個以上の縮合芳香族環が窒素原子に置換した芳香族アミン(特開平5-234681号公報)、トリフェニルベンゼンの誘導体でスターバースト構造を有する芳香族トリアミン(米国特許第4, 923, 774号)、N, N'-ジフェニル-N, N'-ビス(3-メチルフェニル)ビフェニル-4, 4'-ジアミン等の芳香族ジアミン(米国特許第4, 764, 625号)、 $\alpha, \alpha, \alpha', \alpha'$ -テトラメチル- α, α' -ビス(4-ジ-*p*-トリルアミノフェニル)-*p*-キシレン(特開平3-269084号公報)、分子全体として立体的に非対称なトリフェニルアミン誘導体(特開平4-129271号公報)、ビレニル基に芳香族ジアミノ基が複数個置換した化合物(特開平4-175395号公報)、エチレン基で3級芳香族アミンユニットを連結した芳香族ジアミン(特開平4-264189号公報)、スチリル構造を有する芳香族ジアミン(特開平4-290851号公報)、チオフェン基で芳香族3級アミンユニットを連結したもの(特開平4-304466号公報)、スターバースト型芳香族トリアミン(特開平4-308688号公報)、ベンジルフェニル化合物(特開平4-364153号公報)、フルオレン基で3級アミンを連結したもの(特開平5-25473号公報)、トリアミン化合物(特開平5-239455号公報)、ビスジビリルアミノビフェニル(特開平5-320634号公報)、N, N, N'-トリフェニルアミン誘導体(特開平6-1972号公報)、フェノキサジン構造を有する芳香族ジアミン(特願平5-290728

号)、ジアミノフェニルフェナントリジン誘導体(特願平6-45669号)、ヒドラゾン化合物(特開平2-311591号公報)、シラザン化合物(米国特許第4, 950, 950号公報)、シラナミン誘導体(特開平6-49079号公報)、ホスファミン誘導体(特開平6-25659号公報)、キナクリドン化合物等が挙げられる。これらの化合物は、単独で用いてもよいし、必要に応じて、各々、混合して用いてもよい。

【0017】上記の化合物以外に、正孔輸送層3aの材料として、ポリビニルカルバゾールやポリシラン(Appl. Phys. Lett., 59巻, 2760頁, 1991年)、ポリフォスファゼン(特開平5-310949号公報)、ポリアミド(特開平5-310949号公報)、ポリビニルトリフェニルアミン(特願平5-205377)、トリフェニルアミン骨格を有する高分子(特開平4-133065号公報)、トリフェニルアミン単位をメチレン基等で連結した高分子(Synthetic Metals, 55-57巻, 4163頁, 1993年)、芳香族アミンを含有するポリメタクリレート(J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed., 21巻, 969頁, 1983年)等の高分子材料が挙げられる。

【0018】上記の正孔輸送材料を塗布法あるいは真空蒸着法により前記陽極2上に積層することにより正孔輸送層3aを形成する。塗布法の場合は、正孔輸送材料を1種または2種以上と、必要により正孔のトラップにならないバインダー樹脂や塗布性改良剤などの添加剤とを添加し、溶解して塗布溶液を調製し、スピンコート法などの方法により陽極2上に塗布し、乾燥して有機正孔輸送層3aを形成する。バインダー樹脂としては、ポリカーボネート、ポリアリレート、ポリエステル等が挙げられる。バインダー樹脂は添加量が多いと正孔移動度を低下させるので、少ない方が望ましく、通常、50重量%以下が好ましい。

【0019】真空蒸着法の場合には、正孔輸送材料を真空容器内に設置されたルツポに入れ、真空容器内を適当な真空ポンプで 10^{-4} Pa程度にまで排気した後、ルツポを加熱して、正孔輸送材料を蒸発させ、ルツポと向き合って置かれた基板1上の陽極2上に正孔輸送層3aを形成させる。

【0020】上記正孔輸送層3aを形成する場合、さらに、アクセプタとして、芳香族カルボン酸の金属錯体及び/または金属塩(特開平4-320484号公報)、ベンゾフェノン誘導体およびチオベンゾフェノン誘導体(特開平5-295361号公報)、フラレン類(特開平5-331458号公報)等を 10^{-1} ~10重量%の濃度でドーブして、フリーキャリアとしての正孔を生成させることにより、低電圧駆動を可能にすることができる。

【0021】正孔輸送層3aの膜厚は、通常、10~3

00 nm、好ましくは30~100 nmである。この様に薄い膜を一樣に形成するためには、一般に真空蒸着法がよく用いられる。

【0022】正孔注入の効率をさらに向上させ、かつ、有機層全体の陽極への付着力を改善させる目的で、正孔輸送層3aと陽極2との間に正孔注入層3a'を挿入することも行われている(図3)。正孔注入層3a'に用いられる材料としてはイオン化ポテンシャルが低く、導電性が高く、さらに陽極上で熱的に安定な薄膜を形成する材料が望ましく、フタロシアニン化合物やポルフィリン化合物(特開昭57-51781号公報、特開昭63-295695号公報)が使用される。正孔注入層3a'を挿入することで、初期の素子の駆動電圧が下がると同時に、素子を定電流で連続駆動した時の電圧上昇も抑制される効果がある。正孔注入層3a'に正孔輸送層3aと同様にしてアクセプタをドーピングすることで導電性を向上させることも可能である。

【0023】正孔注入層3a'の膜厚は、通常、2~100 nm、好ましくは5~50 nmである。この様に薄い膜を一樣に形成するためには、一般に真空蒸着法がよく用いられる。正孔輸送層3aの上には電子輸送層3bが設けられる。電子輸送層3bは、電界を与えられた電極間において陰極からの電子を効率よく正孔輸送層3aの方向に輸送することができる化合物より形成される。

【0024】電子輸送層3bに用いられる電子輸送性化合物としては、陰極4からの電子注入効率が高く、かつ、注入された電子を効率よく輸送することができる化合物であることが必要である。そのためには、電子親和力が大きく、しかも電子移動度が大きく、さらに安定性に優れたトラップとなる不純物が製造時や使用時に発生しにくい化合物であることが要求される。

【0025】このような条件を満たす材料としては、テトラフェニルブタジエンなどの芳香族化合物(特開昭57-51781号公報)、8-ヒドロキシキノリンのアルミニウム錯体などの金属錯体(特開昭59-194393号公報)、シクロペンタジエン誘導体(特開平2-289675号公報)、ペリノン誘導体(特開平2-289676号公報)、オキサジアゾール誘導体(特開平2-216791号公報)、ビスチリルベンゼン誘導体(特開平1-245087号公報、同2-222484号公報)、ペリレン誘導体(特開平2-189890号公報、同3-791号公報)、クマリン化合物(特開平2-191694号公報、同3-792号公報)、希土類錯体(特開平1-256584)、ジスチリルピラジン誘導体(特開平2-252793号公報)、p-フェニレン化合物(特開平3-33183号公報)、チアジアゾロピリジン誘導体(特開平3-37292号公報)、ピロロピリジン誘導体(特開平3-37293号公報)、ナフチリジン誘導体(特開平3-203982号公報)などが挙げられる。

【0026】これらの化合物を用いた電子輸送層3bは、一般に、電子を輸送する役割と、正孔と電子の再結合の際に発光をもたらす役割を同時に果たすことができる。正孔輸送層3aが発光機能を有する場合は、電子輸送層3bは電子を輸送する役割だけを果たす場合もある。

【0027】素子の発光効率を向上させるとともに発光色を変える目的で、例えば、8-ヒドロキシキノリンのアルミニウム錯体をホスト材料として、クマリン等のレーザ用蛍光色素をドーピングすること(J. Appl. Phys., 65巻, 3610頁, 1989年)等も行われている。本発明においても上記の有機電子輸送材料をホスト材料として各種の蛍光色素を10⁻¹~10モル%ドーピングすることにより、素子の発光特性をさらに向上させることができる。電子輸送層3bの膜厚は、通常、10~200 nm、好ましくは30~100 nmである。

【0028】電子輸送層も正孔輸送層と同様の方法で形成することができるが、通常は真空蒸着法が用いられる。有機電界発光素子の発光効率をさらに向上させる方法として、電子輸送層3bの上にさらに他の電子輸送層3cを積層することもできる。この電子輸送層3cに用いられる化合物には、陰極からの電子注入が容易で、電子の輸送能力がさらに大きいことが要求される。このような電子輸送材料としては、オキサジアゾール誘導体(Appl. Phys. Lett., 55巻, 1489頁, 1989年他)やそれらをポリメタクリル酸メチル(PMMA)等の樹脂に分散した系(Appl. Phys. Lett., 61巻, 2793頁, 1992年)、フェナントロリン誘導体(特開平5-331459号公報)、または、n型水素化非晶質炭化シリコン、n型硫化亜鉛、n型セレン化亜鉛等が挙げられる。電子輸送層3cの膜厚は、通常、5~200 nm、好ましくは10~100 nmである。

【0029】機能分離を行わない単層型の有機発光層3としては、先に挙げたポリ(p-フェニレンビニレン)(Nature, 347巻, 539頁, 1990年他)、ポリ[2-メトキシ-5-(2-エチルヘキシルオキシ)-1,4-フェニレンビニレン](Appl. Phys. Lett., 58巻, 1982頁, 1991年他)、ポリ(3-アルキルチオフェン)(Jpn. J. Appl. Phys., 30巻, L1938頁, 1991年他)等の高分子材料や、ポリビニルカルバゾール等の高分子に発光材料と電子移動材料を混合した系(応用物理, 61巻, 1044頁, 1992年)等が挙げられる。

【0030】陰極4は、有機発光層3に電子を注入する役割を果たす。陰極4として用いられる材料は、前記陽極2に使用される材料を用いることが可能であるが、効率よく電子注入を行なうには、仕事関数の低い金属が好ましく、スズ、マグネシウム、インジウム、カルシウ

ム、アルミニウム、銀等の適当な金属またはそれらの合金が用いられる。陰極 4 の膜厚は通常、陽極 2 と同様である。低仕事関数金属から成る陰極を保護する目的で、この上にさらに、仕事関数が高く大気に対して安定な金属層を積層することは素子の安定性を増す。この目的のために、アルミニウム、銀、ニッケル、クロム、金、白金*

* 金等の金属が使われる。

【0031】第 1～3 図に示した構造以外にも、以下に示すような層構成の有機電界発光素子が本発明に用いられる；

【0032】

【表 1】

陽極／正孔輸送層／電子輸送層／界面層／陰極、

陽極／正孔輸送層／電子輸送層／他の電子輸送層／陰極、

陽極／正孔輸送層／電子輸送層／他の電子輸送層／界面層／陰極、

陽極／正孔注入層／正孔輸送層／電子輸送層／界面層／陰極。

【0033】上記層構成で、界面層は陰極と有機層とのコンタクトを向上させるためのもので、芳香族ジアミン化合物（特開平 6-267658 号公報）、キナクリドン化合物（特願平 5-116204 号）、ナフタセン誘導体（特願平 5-116205 号）、有機シリコン化合物（特願平 5-116206 号）、有機リン化合物（特願平 5-116207 号）、N-フェニルカルバゾール骨格を有する化合物（特願平 6-199562 号）、N-ビニルカルバゾール重合体（特願平 6-200942 号）等で構成された層が例示できる。界面層の膜厚は、通常、2～100 nm、好ましくは 5～30 nm である。界面層を設ける代わりに、有機発光層及び電子輸送層の陰極界面近傍に上記界面層の材料を 50 重量%以上含む領域を設けてもよい。

【0034】有機電界発光素子の安定性及び信頼性を向上させるために素子全体を封止する必要がある。以下に、本発明の封止方法を図 4 の構造例を用いて説明する。ダークスポットを抑制するためには、先ず、素子を気密な構造中に置かなければならない。その際に、密閉された空間内に自由体積があると、ダークスポットの抑制が困難なことが判明した。この理由としては、陰極 4 の有機発光層 3 に対する付着力が非常に弱いために、陰極 4 の近傍に自由体積が存在すると駆動時の発熱等により容易に陰極 4 が有機発光層 3 から剥離するためと考えられる。この点において、不活性気体や不活性液体で封止する方法ではダークスポットの回避は困難である。従って、何等かの固体状態の材料で密閉された空間を埋め尽くす必要があるが、従来のアクリル樹脂、エポキシ樹脂、シアノアクリレート樹脂、紫外線硬化型樹脂等の接着剤を用いたのでは、封止層が硬いために硬化時に発生する硬化収縮歪や内部応力が有機電界発光素子との接合部界面に集中するために、陰極 4 の剥離が激しくなった※

※り、素子が短絡したりする。

【0035】封止層 6 の材料として従来の封止剤とは異なる、下記 (イ)、(ロ)、(ハ) の条件を満足する樹脂が有機電界発光素子の封止剤として最適なことを本発明者は見出した。

(イ) JIS K 6911 に規定される伸びが 100 % 以上。

20 (ロ) JIS K 6301 に規定されるショアー A 硬度が 20 以上。

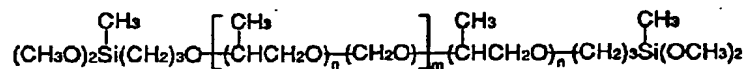
(ハ) ガラス転移点が -40℃以下で、-40～+100℃の温度範囲でゴム状弾性を示す。

【0036】前記のゴム状弾性とは、通常、著しく小さい弾性率と数百%にも及ぶヒズミの可逆弾性域を持つ状態をいい、例えば、剪断弾性率が $10^7 \sim 10^9 \text{ dyne/cm}^2$ ($10^6 \sim 10^8 \text{ N/m}^2$) 程度となる状態をいう。前記の特性を満たす封止剤として、変性シリコン系弾性接着剤が例示できる。変性シリコン系弾性接着剤は反応性シリル基末端を有し、該シリル基が水分等と反応して架橋する、通称、特殊シリコン変性ポリマーと称される樹脂をベースとする接着剤であり、代表的な変性シリコン系弾性接着剤としては、反応性シリル基末端を有するベース樹脂を主とする成分と、シリル基と反応して結合する官能基を有する化合物を主とする成分との 2 成分からなる接着剤が例示できる。前記のシリル基と反応して結合する官能基を有する化合物の好ましい例として、ビスフェノール A ジグリシジルエーテル等のエポキシ樹脂が挙げられる。

40 【0037】反応性シリル基末端を有するベース樹脂としてはポリプロピレンオキシドの末端をシリル変性した樹脂、例えば以下の構造式に示す化合物、

【0038】

【化 1】



【0039】が例示できる。このポリマーは、水分との加水分解反応により分子鎖延長反応と架橋反応が進行してゴム状弾性体となる。上記に示した変性シリコン系

50 弾性接着剤のガラス転移温度は約 -60℃であり、硬化後の特性としては -60℃から 120℃までの温度範囲でゴム状弾性を示し、従来のエポキシ樹脂と比べて約 3

ケタ小さい剛性率を示し、ショアー硬度は40～90の範囲である。この結果、この変性シリコン系弾性接着剤の特徴としては、硬化時に発生する硬化収縮歪や外部からの機械的応力と接着剤との線膨張係数の差等から発生する内部応力歪を接着層で吸収分散させ、接着部界面の残留応力が小さく、適度な接着力で陰極4を有機発光層3に押し付け、陰極4の剥離を防ぐ効果が挙げられる。さらに、サーマルショックやヒートサイクルにも強く信頼性の高い接着剤である。

【0040】具体的な変性シリコン系弾性接着剤としては、セメダイン社のPM165、PM200、PM400、EP001、コニシ社のMOS7等の商品名で市販されている弾性接着剤が挙げられる。また硬化速度をさらに大きくするためにシアノアクリレートとさらに配合したセメダイン社のベグα（商品名）等も封止用接着剤として効果的である。これらは通常、常温硬化型である。

【0041】封止層としての効果をさらに高めるために、フィラーとしてシリカゲル、ゼオライト、塩化カルシウム、活性炭、ナイロン及びポリビニルアルコール等の吸湿剤を上記の変性シリコン系弾性接着剤に含有させることもさらに効果的である。フィラーの含有量としては、通常、10～50重量%の範囲が好ましい。

【0042】前記封止層6を設ける際に、陰極4にかかる応力を緩和し、さらに、封止層に用いられる接着剤の化学成分と素子の反応を抑制して素子に対するダメージを防ぐ目的で、陰極4と封止層6の間に保護層5を設けることが必要である。保護層5の材料としては、電気絶縁性を有しかつ膜形状が安定で素子にダメージを与えない材料であれば無機材料でも有機材料でもよい。保護層5の材料の具体例としては、金属の酸化物（特開平4-212284号公報、特開平4-73886号公報、特開平5-335080号公報）、金属のフッ化物（特開平4-212284号公報）、金属の硫化物（特開平4-212284号公報）、金属の窒化物（特開平4-73886号公報）、高分子（特開平4-137483号公報、特開平4-206386号公報、特開平4-233192号公報、特開平4-267097号公報、特開平4-355096号公報）、プラズマ重合膜（特開平5-101886号公報）、有機シリコン化合物、有機電界発光素子の有機組成物等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。保護層5の膜厚は、通常、50nm～10μm、好ましくは、100nm～1μmである。

【0043】有機電界発光素子の上に保護層5を設け、その後封止層6を設けた後、素子を外気から遮断する外気遮断材層7を適当な接着剤8を用いて基板1に貼り合わせる。外気遮断材層には基板と同様にガスバリア性のあることが要求される。このため通常は電気絶縁性ガラス板や、緻密なシリコン酸化膜等が設けられた電気絶縁

性の樹脂板やフィルムが使用される。接着剤8としてはガスバリア性を有するものであればよく、例えば、エポキシ系接着剤、アクリル系接着剤、ポリウレタン系接着剤、変性シリコン系弾性接着剤等が挙げられる。

【0044】上記の封止方法を実際の素子作製に適用する際には、素子が短絡する場合が有り得る。これは、例えば、有機発光層における空隙欠陥や作製時のゴミによる欠陥等が存在すると、その欠陥近傍にある陰極が封止層からの力で空隙空間内に陥没し、結果として陰極と陽極が短絡することによる。しかしながら、陰極4の膜厚が有機発光層3の膜厚より小さい場合は、陰極は陥没時に断線を起こし短絡とはならない。従って、陰極4の膜厚が有機発光層3の膜厚より薄いことが好ましい。この短絡現象は陽極2の表面粗さにも関係しており、陽極2に山谷状のうねりがあると、例えば、陽極2の山の斜面上では、有機発光層3は基板1に対して垂直に堆積されるが、陽極2の山の斜面に対して垂直な方向で見ると、実質上斜面の傾き分だけ有機層の膜厚は減少することになる。このことから、陽極2の表面粗さは基板1の表面粗さ程度に抑えられていることが望ましく、10点平均粗さR_z（JISで定義される）が10nm以下であることが好ましい。

【0045】本発明は、有機電界発光素子が、単一の素子、アレイ状に配置された構造からなる素子、陽極と陰極がX-Yマトリックス状に配置された構造のいずれにおいても適用することができる。

【0046】

【実施例】次に、本発明を実施例によって更に具体的に説明するが、本発明はその要旨を越えない限り、以下の実施例の記載に限定されるものではない。

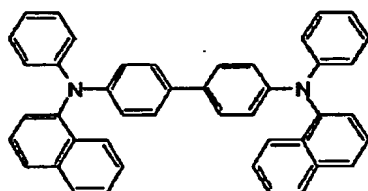
【0047】実施例1

図2に示す構造を有する有機電界発光素子を以下の方法で作製した。ガラス基板上にインジウム・スズ酸化物（ITO）透明導電膜を120nm堆積したもの（ジオマテック社製；電子ビーム成膜品；シート抵抗15Ω）により、触針式表面粗さ計（ランクテラー・ホブソン社製タリステップ）によりITO表面の十点平均粗さR_z（JIS B0601）を測定したところ7.4nmであった。このITOガラス基板を通常の写真リソグラフィ技術と塩酸エッチングを用いて2mm幅のストライプにパターンニングして陽極を形成した。パターン形成したITO基板を、アセトンによる超音波洗浄、純水による水洗、イソプロピルアルコールによる超音波洗浄の順で洗浄後、窒素ブローで乾燥させ、最後に紫外線オゾン洗浄を行って、真空蒸着装置内に設置した。装置の粗排気を油回転ポンプにより行った後、装置内の真空度が2×10⁻⁶Torr（約2.7×10⁻⁴Pa）以下になるまで液体窒素トラップを備えた油拡散ポンプを用いて排気した。上記装置内に配置されたセラミックろ過栓に入れた、以下に示す、4、4'-ビス[N-（1-ナフチ

13

ル) -N-フェニルアミノ] ビフェニル (H1)

【0048】

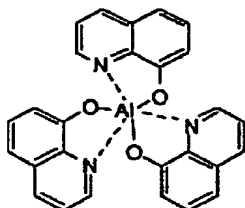


(H1)

【0049】をるつばの周囲のタantal線ヒーターで加熱して蒸着を行った。この時のるつばの温度は、250

【0050】次に、発光機能を有する電子輸送層3bの材料として、以下の構造式に示すアルミニウムの8-ヒドロキシキノリン錯体、Al(C₈H₆NO)₃ (E1)、

【化3】



(E1)

【0052】を上記正孔輸送層3aの上に同様にして蒸着を行った。この時のるつばの温度は270~300℃の範囲で制御した。蒸着時の真空度は1.3×10⁻⁶Torr (約1.7×10⁻⁴Pa)、蒸着時間は3分10秒で、蒸着された電子輸送層3bの膜厚は75nmであった。上記の正孔輸送層3a及び電子輸送層3bを真空蒸着する時の基板温度は室温に保持した。

【0053】ここで、電子輸送層3bまでの蒸着を行った素子を一度前記真空蒸着装置内より大気中に取り出して、陰極蒸着用のマスクとして2mm幅のストライプ状シャドーマスクを、陽極2のITOストライプとは直交するように素子に密着させて、別の真空蒸着装置内に設置して有機層と同様にして装置内の真空度が2×10⁻⁶Torr (約2.7×10⁻⁴Pa) 以下になるまで排気した。続いて、陰極4として、マグネシウムと銀の合金電極を2元同時蒸着法によって膜厚140nmとなるように蒸着した。蒸着はモリブデンボートを用いて、真空度1×10⁻⁵Torr (約1.3×10⁻³Pa)、蒸着時間3分20秒で行った。また、マグネシウムと銀の原子比は10:1.2とした。さらに続いて、装置の真空を破らないで、アルミニウムをモリブデンボートを用いて110nmの膜厚でマグネシウム・銀合金膜の上に積層して陰極4を完成させた。アルミニウム蒸着時の真空度は1.5×10⁻⁵Torr (約2.0×10⁻³Pa)、蒸着時間は1分20秒であった。以上のマグネシ

*【化2】

*

ウム・銀合金とアルミニウムの2層型陰極の蒸着時の基板温度は室温に保持した。

【0054】以上の様にして、2mm×2mmのサイズの有機電界発光素子が得られた。この素子を陰極蒸着装置から取り出した後、次に素子の封止を行った。先ず、既述の有機層蒸着装置に再び上記素子を設置した後、これまでに示したのと同様にして、化合物(H1)を膜厚150nmで陰極4の上に積層して、保護層5とした。この時の真空度は1.5×10⁻⁶Torr (約2.0×10⁻⁴Pa)、蒸着時間は7分30秒、基板温度は室温であった。素子を上記装置より大気中に取り出して、窒素グローブボックス中に入れて以下の作業を行った。

【0055】二液混合型の変性シリコン系弾性接着剤(セメダイン社製、商品名EP001)を適量混合した後、重量比で約30%のシリカゲル粉末(粒径50~300μm)をフィラーとしてさらに加えた後、保護層5の上に厚さ約1mmで塗布して封止層6とした。なお、該弾性接着剤により得られた樹脂はJIS K 6911に規定される伸びが200%であり、JIS K 6301に規定されるショアーA硬度が78であり、ガラス転移点が-60℃であり、-40~+100℃の温度領域でゴム状弾性を示した。室温で40分硬化させた後、外気遮断材層7として厚さ1.1mmのガラス板を、接着部分8にエポキシ樹脂(チバガイギー社製、商品名アラルダイト)を用いて貼り合わせ、素子の封止を完了させた。

【0056】この様にして得られた有機電界発光素子を大気中で室温保存して、陽極2にプラス、陰極4にマイナスの直流電圧を印加して発光させ、発光特性とダークスポットの発生の経時変化を測定した。ダークスポットの測定は、素子の発光面をCCDカメラにより撮影した後、画像解析により2値化して定量化を行った。

【0057】11Vを素子に印加した時の発光輝度の経時変化を図5に、ダークスポットの経時変化を図6に示す。60日間の大気保存後でも発光輝度は初期輝度の147cd/m²に対して140cd/m²とほとんど低下がみられず、ダークスポットは60日後でも全発光面積の1%未満であった。

【0058】比較例1

封止層6の材料としてエポキシ樹脂(チバガイギー社製、商品名アラルダイト)を用いた他は実施例1と同様にして封止素子を作製した。なお、該エポキシ樹脂はゴ

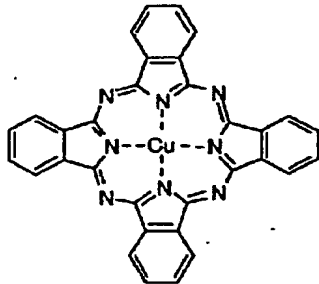
ム状弾性を示さなかった。この素子に直流 8 V を印加した時の発光輝度の経時変化を図 5 に、ダークスポットの経時変化を図 6 に示す。60 日間の大気保存後では発光輝度は初期輝度の 282 cd/m^2 に対して 103 cd/m^2 と 40 % 以下に低下し、ダークスポットは 60 日後では全発光面積の 46 % にも達した。

【0059】実施例 2

図 3 に示す構造を有する有機電界発光素子を以下の方法で作製した。実施例 1 と同様にしてパターンニング加工した ITO ガラス基板を真空蒸着装置内に設置した。装置の粗排気を油回転ポンプにより行った後、装置内の真空度が $2 \times 10^{-6} \text{ Torr}$ (約 $2.7 \times 10^{-4} \text{ Pa}$) 以下になるまで液体窒素トラップを備えた油拡散ポンプを用いて排気した。上記装置内に配置されたモリブデンボートに入れた以下に示す銅フタロシアニン (H2) (結晶形は β 型)

【0060】

【化 4】



(H2)

【0061】を加熱して蒸着を行った。真空度 $2 \times 10^{-6} \text{ Torr}$ (約 $2.7 \times 10^{-4} \text{ Pa}$)、蒸着時間 55 秒で蒸着を行ない、膜厚 20 nm の正孔注入層 3a' を得た。次に、正孔輸送層 3a としてセラミックるつぽに入れた化合物 (H1) を実施例 1 と同様にして上記の正孔注入層 3a' の上に積層した。真空度 $1.5 \times 10^{-6} \text{ Torr}$ (約 $2.0 \times 10^{-4} \text{ Pa}$)、蒸着時間 3 分 30 秒で蒸着を行ない、膜厚 60 nm の正孔輸送層 3a を得た。

【0062】引続いて、発光機能を有する電子輸送層 3b を化合物 (E1) を用いて、実施例 1 と同様にして正孔輸送層 3a の上に積層した。真空度 $1.5 \times 10^{-6} \text{ Torr}$ (約 $2.0 \times 10^{-4} \text{ Pa}$)、蒸着時間 2 分 10 秒で蒸着を行ない、膜厚は 75 nm の電子輸送層 3b を得た。

【0063】上記の正孔注入層 3a'、正孔輸送層 3a 及び電子輸送層 3b を真空蒸着する時の基板温度は室温に保持した。ここで、電子輸送層 3b までの蒸着を行った素子を一度前記真空蒸着装置内より大気中に取り出して、陰極蒸着用のマスクとして 2 mm 幅のストライプ状シャドーマスクを、陽極の ITO ストライプとは直交するように素子に密着させて、別の真空蒸着装置内に設置

して陰極 4 を以下の様に形成した。まず、マグネシウムと銀の合金電極を 2 元同時蒸着法によって膜厚 55 nm となるように蒸着した。蒸着はモリブデンボートを用い、真空度 $1 \times 10^{-5} \text{ Torr}$ (約 $1.3 \times 10^{-3} \text{ Pa}$)、蒸着時間 1 分 15 秒で、マグネシウムと銀の原子比を 10 : 1 として行なった。さらに続いて、装置の真空を破らないで、アルミニウムをモリブデンボートを用いて 50 nm の膜厚でマグネシウム・銀合金膜の上に積層して陰極 4 を完成させた。アルミニウム蒸着時の真空度は $1.5 \times 10^{-5} \text{ Torr}$ (約 $2.0 \times 10^{-3} \text{ Pa}$)、蒸着時間は 1 分 15 秒であった。以上のマグネシウム・銀合金とアルミニウムの 2 層型陰極の蒸着時の基板温度は室温に保持した。

【0064】以上の様にして、2 mm × 2 mm のサイズの有機電界発光素子が得られた。この素子を陰極蒸着装置から取り出した後、次に素子の封止を行った。まず、既述の有機層蒸着装置に再び上記素子を設置した後、これまでに示したのと同様にして、化合物 (E1) を膜厚 200 nm で陰極 4 の上に積層して、保護層 5 とした。この時の真空度は $2 \times 10^{-6} \text{ Torr}$ (約 $2.7 \times 10^{-4} \text{ Pa}$)、蒸着時間は 6 分 10 秒で、基板温度は室温であった。素子を上記装置より大気中に取り出して、窒素グローブボックス中に入れて実施例 1 と同様の方法で封止を行った。

【0065】この様にして得られた有機電界発光素子を大気中において、定電流駆動で電流密度を 15 mA/cm^2 として直流連続駆動させた。この時の初期輝度は 370 cd/m^2 であった。駆動時の輝度の経時変化を図 7 に示す。570 時間連続駆動後のダークスポットは 0.1 % 未満であった。

【0066】比較例 2

封止層 6 に用いる封止剤をシリコーンオイル (信越シリコーン社製、商品名 KF-54) 中にシリカゲル粉末を入れた封止剤に変えた他は実施例 2 と同様にして封止素子を作製した。この素子を大気中において、定電流駆動で電流密度を 15 mA/cm^2 として直流連続駆動させた。この時の初期輝度は 360 cd/m^2 であった。駆動時の輝度の経時変化を図 7 に示す。333 時間駆動後でダークスポットは 54 % に達した。

【0067】比較例 3

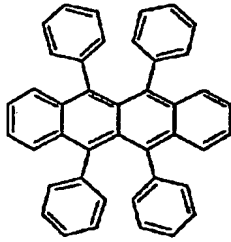
保護層 5 を設けない他は実施例 2 と同様にして封止素子を作製した。この素子を大気中において、定電流駆動で電流密度を 15 mA/cm^2 として直流連続駆動させた。この時の初期輝度は 220 cd/m^2 であり、初期の発光は不均一であった。駆動時の輝度の経時変化を図 7 に示す。310 時間駆動後でダークスポットは 29 % に達した。

【0068】実施例 3

発光機能を有する電子輸送層 3b を化合物 (E1) をホストとして、以下に示すルプレン (D1)

【0069】

【化5】



(D1)

【0070】をドーパ色素として、2元同時蒸着により形成した他は実施例2と同様にして封止素子を作製した。電子輸送層3bに含まれるルブレンの濃度は2.7モル%であった。

【0071】この様にして得られた有機電界発光素子を大気中において、定電流駆動で電流密度を15mA/cm² *

* m² として直流連続駆動させた。この時の初期輝度は535cd/m²であった。駆動時の輝度の経時変化を図8に示す。380時間駆動後のダークスポットは0.1%未満であった。図8の輝度の低下速度から輝度の半減時間は10,000時間程度が予想され、従来の有機EL素子と比べて飛躍的な駆動寿命が達成された。電圧の変化は初期の7.2Vに対して、380時間後で8.0Vと1V以下の増加に抑制された。

【0072】実施例4

10 実施例3と同様にして作製した封止素子を小型環境試験器(タバイエスベック社製SH220型)により、60℃-90%RHの条件で24時間保存後の素子特性を測定した。測定結果を保存前の特性とともに以下の表-1に示す。

【0073】

【表2】

表-1

セル番号	測定時期	発光輝度 [cd/m ²]	発光効率 [lm/W]	L/J [cd/A]	DS面積比 [%]
1	保存前	178	1.48	2.79	0.0
	保存後	198	1.68	3.21	0.1
2	保存前	223	1.76	3.38	0.1
	保存後	241	1.79	3.43	0.1

・発光輝度、発光効率：6Vでの測定値

・L/J：輝度-電流密度特性を直線で近似した時の傾きで、量子効率に対応した量

・DS面積比：素子の発光面をCCDカメラで撮影した後、ダークスポットの部分画像解析により定量化した値

【0074】上記の環境試験で輝度および発光効率に劣化はなく、ダークスポットの増加もみられず、本発明における封止方法が高温高湿度下でも十分信頼性を有することが示された。

【0075】

【発明の効果】本発明の有機電界発光素子の封止方法によれば、特定の接着剤から成る封止層を有するために、大気中での保存や駆動の際に安定した発光特性を示す封止素子を得ることができる。従って、本発明による有機電界発光素子はフラットパネル・ディスプレイ(例えばOAコンピュータ用や壁掛けテレビ)や面発光体としての特徴を生かした光源(例えば、複写機的光源、液晶ディスプレイや計器類のバックライト光源)、表示板、標識灯への応用が考えられ、その技術的価値は大きいものである。

【図面の簡単な説明】

【図1】有機電界発光素子の一例を示した模式断面図。

【図2】有機電界発光素子の別の例を示した模式断面図。

【図3】有機電界発光素子の更に別の例を示した模式断面図。

【図4】本発明における有機電界発光素子の封止方法の一例を示した模式図。

【図5】実施例1及び比較例1における有機電界発光素子の大气中保存時の発光輝度(初期輝度を1とした)の経時変化を示すグラフ。

【図6】実施例1及び比較例1における有機電界発光素子の大气中保存時のダークスポットの経時変化を示すグラフ。

【図7】実施例2、比較例2及び比較例3における有機電界発光素子の大气中駆動時の発光輝度(初期輝度を1とした)の経時変化を示すグラフ。

【図8】実施例3における有機電界発光素子の大气中駆動時の発光輝度(初期輝度を1とした)の経時変化を示すグラフ。

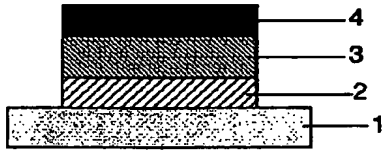
【符号の説明】

- 1 基板
- 2 陽極
- 3 有機発光層
- 4 陰極
- 3a 正孔輸送層
- 3b 電子輸送層
- 3a' 正孔注入層
- 5 保護層
- 6 封止層
- 7 外気遮断材層

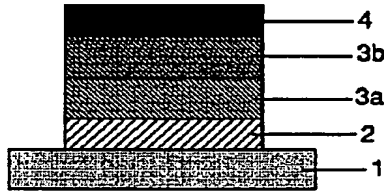
8 接着部

19

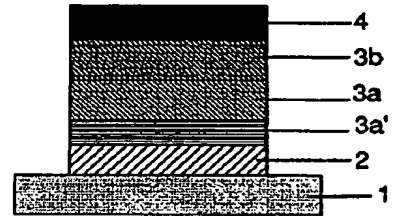
【図 1】



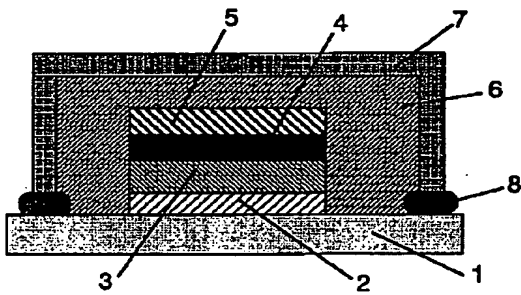
【図 2】



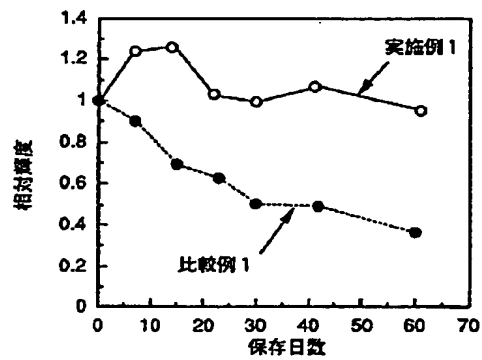
【図 3】



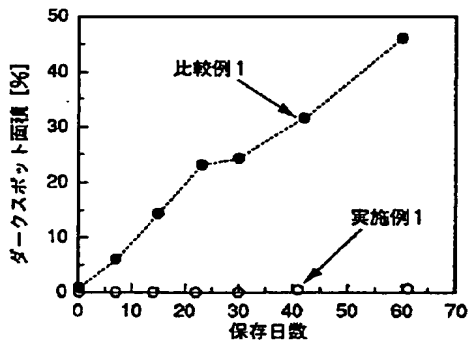
【図 4】



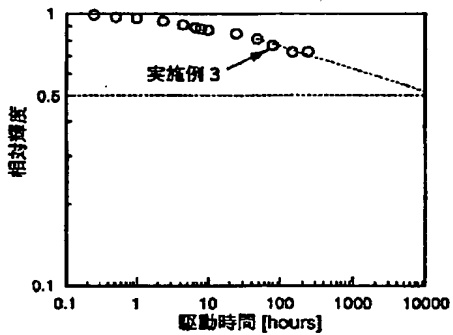
【図 5】



【図 6】



【図 8】



【図 7】

